Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Chapter 5
Equilibrium in Thermodynamic Systems

(*Thermodynamics in Materials Science*, DeHoff)

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Capítulo 5

5.2 - Thermodynamic formulation of a general criterion for equilibrium:

In an isolated system the equilibrium state is the state that has the maximum value of entropy that the system can exhibit

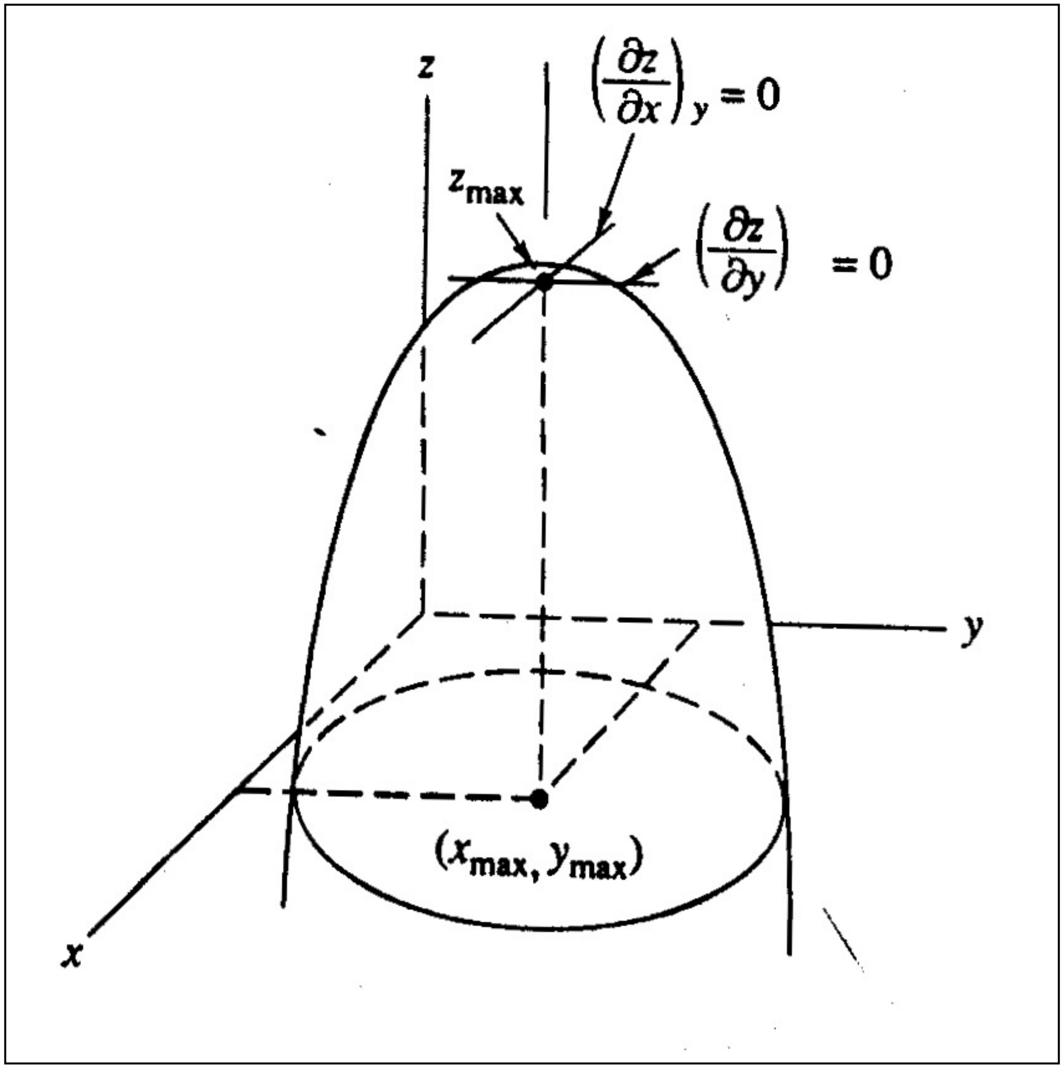
5.3 - Mathematical formulation of the general conditions for equilibrium: $\boldsymbol{z = z(x,y)}$; Example 5.1 and 5.2

5.4 - Applications of the general strategy for finding conditions for thermodynamic equilibrium: the unary two phase system

$\Rightarrow$ Thermal, mechanical and chemical equilibrium

5.5 - Alternate formulations of the criterion for equilibrium

Mathematical formulation of the conditions for equilibrium



Consideremos uma função *z* de duas variáveis independentes

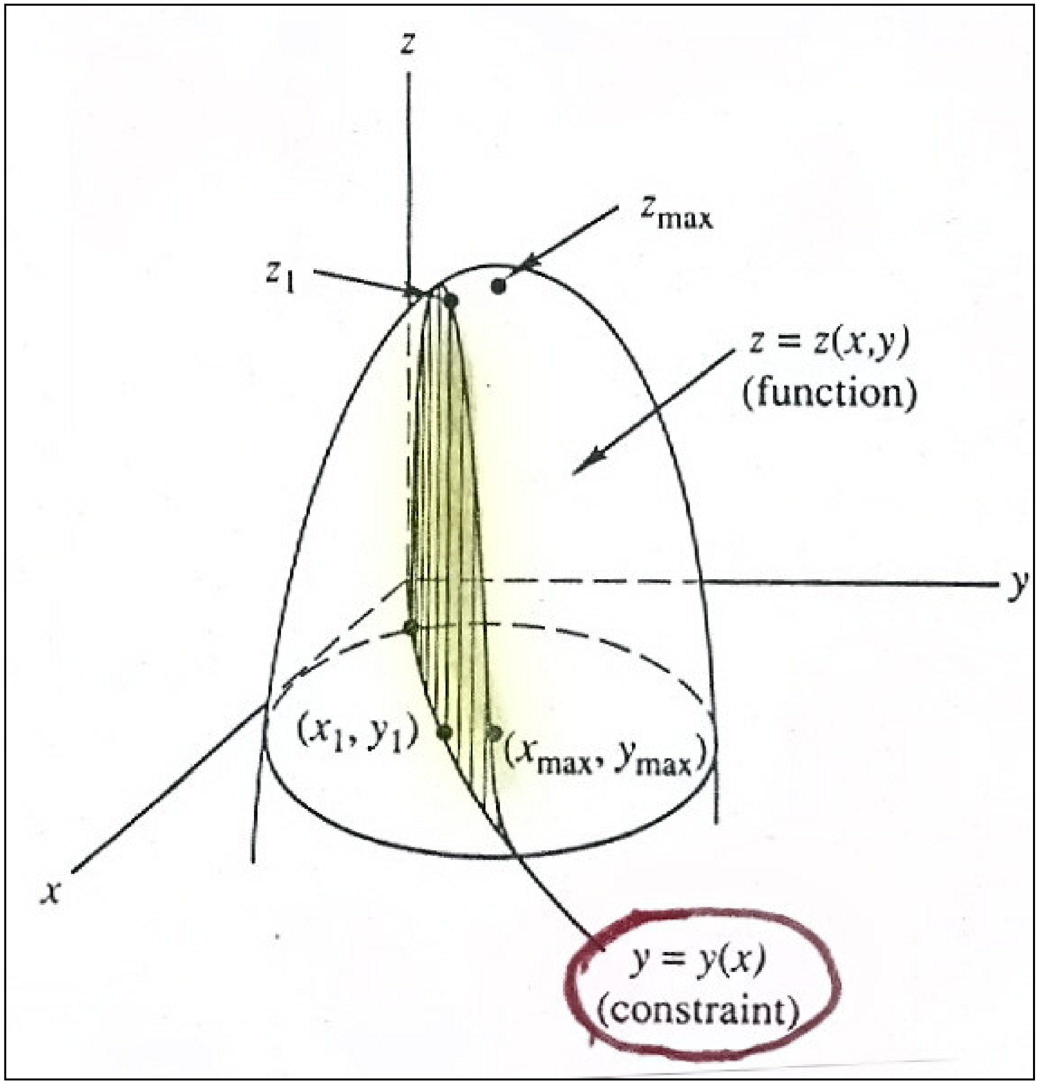
$$z = z(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

O valor extremo ocorre num ponto de z_{max} no qual:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$$

Mathematical formulation of the conditions for equilibrium



Quando as duas variáveis não são independentes

$$z = z(x, y)$$

$$y = y(x)$$

A relação y=y(x) constitui um *constraint* atuando no sistema, restringindo os valores possíveis de x e y. Neste caso *o máximo* z_1 é diferente de z_{max}

General strategy for finding conditions for thermodynamic equilibrium

Consideremos um sistema com duas fases, α e β, num processo processo Arbitrário. Mudança de entropia das fases α e β:

$$dS^{\alpha} = \frac{1}{T^{\alpha}} dU^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn^{\alpha}$$

$$dS^{\beta} = \frac{1}{T^{\beta}} dU^{\beta} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dV^{\beta} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} dn^{\beta}$$

μ é o potencial químico da componente α cujo número de moles é n^{α}

$$\mu^{\alpha} = \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial n^{\alpha}} \right)_S dV^{\alpha}$$

Como a entropia do sistema é a soma das entropias de suas partes:

$$dS_{sys} = dS^{\alpha} + dS^{\beta}$$

$$dS_{sys} = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dn^{\alpha}$$

$$dS_{sys} = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dn^{\alpha}$$

Esta expressão descreve a mudança de entropia que acompanha uma mudança arbitrária no estado de um sistema unário de duas fases isolado. As condições que descrevem o máximo na entropia são:

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow T^{\alpha} = T^{\beta}$$

$$\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow P^{\alpha} = P^{\beta}$$

$$\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

Equilibrios térmico, mecânico e químico

Quando estas três condições se cumprem, a entropia é um máximo e o criterio de equilíbrio é satisfeito